

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-223896

(43)Date of publication of application : 08.08.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-023176

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 31.01.2002

(72)Inventor : NARISAWA TSUNEO  
NISHIMURA SHIN

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a battery which has a high voltage and good battery characteristics by suppressing reactions at a positive electrode and a negative electrode in a nonaqueous electrolyte secondary battery using a lithium-containing compound oxide as a positive electrode active material and a carbon material as a negative electrode active material.

**SOLUTION:** In the nonaqueous electrolyte secondary battery, the surface of a powder of the lithium-containing compound oxide which is the positive electrode active material or the surface of the carbon material which is the negative electrode active material are covered with a resin protection film in which lithium ions are movable and carbon fiber is dispersed so that the surfaces of both powders cannot be dissolved in a solvent of the nonaqueous electrolyte and a solvent for dissolving a binder resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-223896  
(P2003-223896A)

(43) 公開日 平成15年8月8日 (2003. 8. 8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
			D
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z
		審査請求 未請求 請求項の数 2	O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-23176 (P2002-23176)

(22) 出願日 平成14年1月31日 (2002. 1. 31)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 成沢 恒夫

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 西村 伸

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池とその製法

(57) 【要約】

【課題】 正極活物質としてリチウム含有複合酸化物を使用し、負極活物質として炭素材料を使用した非水電解液二次電池の正極と負極での反応を抑え、高電圧で電池特性の良い電池の提供。

【解決手段】 非水電解液二次電池において、正極活物質であるリチウム含有複合酸化物の粉体の表面、または、負極活物質である炭素材料の粉体の表面を、非水電解液の溶媒およびバインダ樹脂溶解用溶媒の双方に溶解せず、リチウムイオンが移動し得る樹脂の保護膜で被覆し、該保護膜中に炭素繊維を分散させた非水電解液二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有複合酸化物を含む正極と、炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、正極または負極が、樹脂からなる保護膜で被覆された活物質と結着剤（バインダ）樹脂から形成されるものであり、該保護膜中に直径1.5～100nm、長さ0.1～10μmの円筒状炭素繊維を含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 リチウム含有複合酸化物を含む正極と、炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池の製法において、（a） 保護膜用樹脂を溶媒に溶解する工程、（b） 直径1.5～100nm、長さ0.1～10μmの円筒状炭素繊維を溶媒中に分散させる工程、（c） 前記（a）および（b）の溶液を混合する工程、（d） 前記溶液にリチウム含有複合酸化物の活物質粉体または炭素材料粉体を分散し、溶媒を除去することにより前記粉体に保護膜を被覆する工程、（e） 保護膜で被覆された前記粉体と結着剤（バインダ）樹脂とを該樹脂を溶解する溶媒中で混合して正極合剤スラリーまたは負極合剤スラリーを調製する工程、および、（f） 正極合剤スラリーまたは負極合剤スラリーをそれぞれ加熱し、正極または負極を形成する工程を含むことを特徴とする非水電解液二次電池の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム含有複合酸化物を含有する正極と、炭素材料を含有する負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解させてなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら携帯用電子機器に使用される高エネルギー密度電池の要求が強まっている。

【0003】従来、これらの電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が挙げられる。これらの電池では放電電位（約1.2～2V）が低く、かつ、電池重量および電池体積が大きいため、エネルギー密度の高い電池の要求には十分応えられていないのが実情である。

【0004】最近、これらの要求を満たす電池システムとして、リチウム含有複合酸化物を含有する材料を正極とし、炭素材料を負極とする電池システムの研究がなされている。

【0005】このような非水二次電池では、サイクル特性の低下や急速充電特性の低下などが少なく、優れた電池特性を示す。また、ニッケル・カドミウム電池と比較しても、二次電池として必要とされる低自己放電性も改

善されており、しかもメモリー効果もないと云う利点を有する。

【0006】更に、正極に酸化還元電位の高いリチウム含有複合酸化物を用いることによって電池の放電電位（約3.7V）が高くなるため、高エネルギー密度の電池を実現できると云う利点も有する。

【0007】しかし、上述のように構成した非水電解液二次電池であっても、長期保存した後の放電容量が低下し、保存特性が劣化すると云う問題があった。これに対しては、電極活物質の表面に、リチウムイオン伝導性であるが非水電解液に溶解しない保護膜を形成して保存特性の改善を行ってきた（特開平9-219188号、特開平9-320570号公報）。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述のようなリチウムイオン伝導性保護膜であっても、非水電解液の溶媒およびバインダの溶媒に不溶で、正極合剤スラリーもしくは負極合剤スラリーを形成できる樹脂は限定される。また、イオン伝導性が良いといっても保護膜の厚さによっては、電池の負荷特性の低下は避けられない。

【0009】本発明の目的は、前記に鑑み正極活物質としてリチウム含有複合酸化物を、負極活物質として炭素材料を使用した非水電解液二次電池の負荷特性の低下を抑え、充放電効率に関する保存特性を向上させた非水二次電池、並びに、その製法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、非水電解液二次電池の放電容量に関する保存特性の劣化および高電圧下での電極でのガス発生が、非水電解液の溶媒と電極活物質との接触による溶媒の分解反応であることに鑑み、電極活物質の表面をリチウムイオン伝導物質で覆い、かつ、イオン伝導度を上げるために、炭素繊維を保護膜中に分散させるものである。

【0011】本発明は、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、正極または負極が、炭素繊維を分散させた保護膜で被覆された粉体とバインダ樹脂から形成されるものである。

【0012】また、本発明は、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解液を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池の製法において、（a） 保護膜用樹脂を溶媒に溶解する工程、（b） 直径1.5～100nm、長さ0.1～10μmの円筒状炭素繊維を溶媒中に分散させる工程、（c） 前記（a）および（b）の溶液を混合する工程、（d） 前記溶液にリチウム含有複合酸化物の活物質粉体または炭素材料粉体を分散し、溶媒を除去することにより前記粉体に保護膜を被覆する工

程、(e) 保護膜で被覆された前記粉体と結着剤（バインダ）樹脂とを該樹脂を溶解する溶媒中で混合して正極合剤スラリーまたは負極合剤スラリーを調製する工程、および、(f) 正極合剤スラリーまたは負極合剤スラリーをそれぞれ加熱し、正極または負極を形成する工程を含むことを特徴とする。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】まず、本発明の非水電解液二次電池について説明する。本発明の非水電解液二次電池は、正極活物質としてリチウム含有複合酸化物を含む正極と、負極活物質として炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えている。

【0014】ここで、正極は、リチウム含有複合酸化物の粉体とバインダ樹脂から形成されたものであり、負極は、炭素材料の粉体と、バインダ樹脂から形成されるものである。そして、リチウム含有複合酸化物の粉体および炭素材料の粉体の少なくとも一方が、炭素繊維を含むリチウムイオンを伝導する樹脂からなる保護膜で被覆されている。

【0015】また、該保護膜は、非水電解液の溶媒およびバインダ樹脂溶解用溶媒の双方に溶解しない。

【0016】このような保護膜を形成することにより、充放電の際に非水電解液の溶媒が電極活物質に直接接触することを抑制または防止し、溶媒の分解反応等を抑制することができる。これによって、放電容量に関する保存特性の劣化を大きく抑制することができる。また、リチウムイオンを伝導するため、電池としての特性を低下させない。

【0017】このような保護膜を構成する材料としては、使用する非水電解液の溶媒およびバインダ溶解用溶媒の種類によっても異なるが、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル等のビニル重合可能な単量体の1種以上から付加重合により合成される樹脂が使用できる。

【0018】また、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシド重合体も使用できる。中でも、エチレンオキシド、アクリロニ-

トリル、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルを単量体として含有する樹脂は、リチウムイオン伝導度が $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ と高いので、好ましい。

【0019】また、これらの単量体を架橋させるのに、必要に応じ、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントetra（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,2,6-ヘキサントリアクリレート、ソルビトールペンタメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、オリゴプロピレングリコールジアクリレート、オリゴプロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-グリセロールジメタクリレート、2,2-ビス〔4-（アクリロキシジエトキシ）フェニル〕プロパン、1,1,1-トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,1,1-トリメチロールプロパントリアクリレート、1,1,1-トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、1,2,6-ヘキサントリアクリレート、ソルビトールペンタメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミドジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、トリアリルシアニルスルフィド、ジビニルエーテル、ジビニルスルホエーテル、ジアリルフタレート、グリセロールトリビニルエーテル、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート、トリアリルイソシアヌレート、マレイミド、フェニルマレイミドなどの架橋剤を使用することができる。

【0020】また、使用できる炭素繊維としては、直径 $1.5 \sim 100 \text{ nm}$ 、長さ $0.1 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ の炭素繊維が使用できる。この炭素繊維は具体的には、カーボンナノチューブとして一般に市販されているものが使用できる。

【0021】本発明において、電極活物質の粉体上への保護膜の形成は、種々の公知の手法に従って行うことができる。特に、保護膜用樹脂として架橋樹脂を使用する場合、架橋樹脂の前駆体は溶媒に溶解し易く、種々の溶媒を使用することができる。例えば、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチル

ホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが使用できる。これらから選ばれた溶媒に保護膜用架橋樹脂前駆体を溶解する。一方、炭素繊維も同溶媒に分散することができる。

【0022】次に、保護膜用架橋樹脂前駆体の溶液と炭素繊維を分散させた溶液を均一に混合させる。この時、炭素繊維を分散させる溶媒は、保護膜用架橋樹脂前駆体を溶解させた溶媒と同じものにとすると混合が容易である。

【0023】その後、該溶液に電極活物質を均一に混合し、溶媒を除去し架橋させることにより、非水電解液の溶媒や、バインダ樹脂溶解用の溶媒に不溶な炭素繊維が分散した保護膜を形成できる。

【0024】保護膜形成後は架橋しているため、溶媒に溶けにくく、保護膜用樹脂として使用できる樹脂に対する非水電解液の溶媒や、バインダ樹脂溶解用溶媒による制限が少ない。また、架橋方法としては、保護膜用架橋樹脂前駆体と電極活物質の溶液の溶媒を除去後、加熱により行うのが、使用可能な樹脂も多く容易である。

【0025】正極活物質であるリチウム含有複合酸化物としては、従来からリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられているものを使用することができる。

例えば、(1)式

【化1】



(式中、Mは遷移金属、好ましくはCo、NiおよびMnの少なくとも一種であり、xは $0.05 \leq x \leq 1.10$ を満足させる数である)で表される化合物を使用することが好ましい。ここで、式中xの値は、充放電状態により $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内で変化する。

【0026】このような式(1)の化合物の具体例としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$  (ここで、 $0 < y < 1$ ) を挙げることができる。

【0027】また、遷移金属MがMnである場合、

(2)式で表される化合物を使用することができる。

【化2】



(式中、M'はLi、Ni、Fe、Co、Cr、Cuから選ばれる金属、xは $0.05 \leq x \leq 1.10$ を満足させる数、Yは $0 \leq Y < 2$ を満足させる数である)。

【0028】このようなリチウム含有複合酸化物は、例えば、リチウムおよび遷移金属のそれぞれの塩、例えば、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物等を原料として製造することができる。

【0029】例えば、所望の組成に応じてリチウム塩原料および遷移金属塩原料をそれぞれ計量し、十分に混合した後、酸素存在雰囲気下 $600 \sim 1,000^\circ\text{C}$ で焼成することにより製造することができる。この場合、各成分の混合方法は、特に限定されないが、粉体状の塩類を

そのまま乾式の状態で混合してもよく、粉体状の塩類を水に溶解して水溶液の状態で混合してもよい。

【0030】負極活物質としての炭素材料としては、リチウムイオンをドーブ、かつ、脱ドーブ可能なものを使用する。このような炭素材料としては $2,000^\circ\text{C}$ 以下の比較的低い温度で焼成して得られる低結晶性炭素材料や、結晶化し易い原料を $3,000^\circ\text{C}$ 近い高温で処理した高結晶性炭素材料等を使用することができる。

【0031】例えば、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、人造黒鉛類、天然黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭などを使用することができる。中でも、(002)面の面間隔が $3.70$ オングストローム以上、真密度が $1.70 \text{ g/cc}$ 未満、かつ、空気気流中における示差熱分析で、 $700^\circ\text{C}$ 以上に発熱ピークを有していない低結晶性炭素材料や、負極合剤充填性の高い真比重が $2.10 \text{ g/cc}$ 以上の高結晶性炭素材料が好ましい。

【0032】負極合剤または正極合剤に配合するバインダ樹脂としては、充放電時に分解せず安定であって、負極合剤または正極合剤をスラリー化するための溶剤に溶解するものを使用することができる。このようなバインダ樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ6フッ化プロピレン、ポリ3フッ化塩化エチレン、ポリ5フッ化プロピレン、スチレンブタジエンゴム等を使用することができる。中でも、PVDFが好ましい。

【0033】なお、正極合剤には、導電材料としてカーボンブラック、グラファイトなどの公知の材料を配合することが好ましい。

【0034】バインダ樹脂溶解用溶媒としては、上記のバインダ樹脂を溶解することのできる種々の極性溶媒を使用することができる。例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、N-メチルピロリドン(NMP)等を使用することができる。特に、バインダ樹脂としてPVDFを使用した場合には、NMPが好ましい。

【0035】正極合剤スラリー(固形分)中におけるバインダ樹脂の含有量としては、少な過ぎると成形性が低下し、多過ぎると相対的に電極活物質の含有量が低下して電池特性が低下することが懸念される。従って、 $0.3 \sim 7$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 5$ 重量%である。

【0036】また、負極合剤スラリー(固形分)中におけるバインダ樹脂の含有量としては、少な過ぎると成形性が低下し、多過ぎると相対的に電極活物質の含有量が低下して電池特性が低下することが懸念される。従って、 $1.0 \sim 20$ 重量%、好ましくは $1.5 \sim 15$ 重量%である。

【0037】本発明で用いる非水電解液の溶媒としては、従来からリチウムイオン二次電池に用いられている

溶媒を使用することができる。例えば、高誘電率溶媒である炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、γ-ブチロラクトン等の環状炭酸エステルや、低粘度溶媒である1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジエチル等を挙げることができる。中でも、炭酸プロピレンと炭酸ジエチルとの混合溶媒の使用が好ましい。

【0038】また、以上のような溶媒に溶解させて非水電解液を調製する際に使用するリチウム塩電解質としては、一般に、リチウム電池用として使用される $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等を挙げることができる。これらの1種以上を用いることができる。

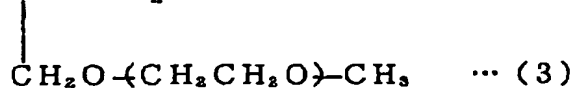
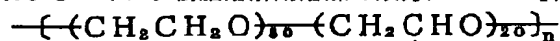
【0039】なお、本発明の非水電解液二次電池のセパレータ、電池缶等の構成については、従来のリチウムイオン非水電解液二次電池と同様のものを使用することができる。

【0040】また、本発明の非水電解液二次電池は、正極または負極を以下に示す作製工程を経る以外は、従来と同様の工程により製造することができる。

【0041】（正極または負極の作製工程）

（a） リチウム含有複合酸化物の粉体または炭素材料の粉体を、非水電解液の溶媒およびバインダ樹脂溶解用溶媒の双方に、溶解しない樹脂からなる炭素繊維の分散した保護膜で被覆する。

【0042】具体的には、炭素繊維を分散させた溶液を作成し、次に、保護膜用の樹脂を溶媒中に溶解させ、前記の炭素繊維を分散させた溶液と均一に混合する。この溶液にリチウム含有複合酸化物の粉体または炭素材料の粉体を添加し、均一に分散させる。次いで、溶媒を除去し、樹脂が架橋樹脂の場合は加熱等により架橋させ、非水電解液の溶媒およびバインダ樹脂溶解用溶媒の双方に



また、直径約20nm×長さ500nmの炭素繊維をNMPに分散させた濃度1%の分散液を得る。この前駆体溶液50重量部と炭素繊維分散液50重量部を混合し、架橋樹脂前駆体0.1%、炭素繊維0.5%が含まれる溶液を調製した。

【0051】次に、平均粒径10μmの非晶質炭素粉体18重量部を、前記溶液88重量部に室温で均一に混合した。

【0052】該溶液を室温で約6時間放置後、上澄み液65重量部を除去し、沈殿物をドラフト内で約10時間風乾し、次いで120℃、12時間真空乾燥し、負極活物質粉体を得た。得られた粉体は一部凝集しているが、電極作成に支障を来すほどではなかった。

【0053】次にPVDFをNMPに溶解し、濃度10

溶解しない保護膜を形成する。

【0043】（b） 次に、保護膜で被覆された粉体とバインダ樹脂とを、バインダ樹脂溶解用溶媒中で常法に従って混合し、正極合剤スラリーまたは負極合剤スラリーを調製する。

【0044】（c） そして、渦巻き型電極を作製する場合には、正極合剤スラリーまたは負極合剤スラリーを、それぞれ集電体にコーターにより塗布し、乾燥後、セパレータを介して巻回すことにより電極を作製することができる。

【0045】また、コイン型のペレット電極を作製する場合には、正極合剤スラリーまたは負極合剤スラリーを平型パットなどに注入し、熱風乾燥して粉末化し、それをプレス成形すればよい。

【0046】以上説明した本発明の非水電解液二次電池の電池形状については、特に、限定されず、必要に応じて円筒形状、角形状、コイン形状、ボタン形状等の種々の形状とすることができる。

【0047】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0048】〔実施例1～8〕

負極の作製：異なる炭素材料および炭素繊維の有無により、3種類の負極（負極1、負極2、負極3）を作製した。

【0049】負極1：保護膜用架橋樹脂前駆体として（3）式で表される分岐型ポリエチレンオキシド（PEO）98重量部に対し、トリメチロールプロパントリメタクリレート1重量部、過酸化ベンゾイル1重量部の架橋樹脂前駆体を、アセトニトリルに室温で攪拌、溶解し、濃度0.2%の架橋樹脂前駆体溶液を得る。

【0050】

〔化3〕

%の溶液を準備した。この溶液50重量部に対し、得られた負極活物質粉体50重量部を混合し、更に、粘度調整のためNMPを加えて負極合剤スラリーを調製した。このスラリーを厚さ0.01mmの銅箔上にコーティングし、120℃の温風により乾燥した。その後、所定の厚みになるようプレスして、負極1を得た。

【0054】負極2：炭素材料粉体として、平均粒径3μmの天然黒鉛を用いた以外は、負極1と同様にして負極2を作製した。

【0055】負極3：保護膜中に炭素繊維を含まない以外は、負極1と同様にして作成した。即ち、分岐型ポリエチレンオキシド（PEO）98重量部に対し、トリメチロールプロパントリメタクリレート1重量部、過酸化ベンゾイル1重量部の架橋樹脂前駆体を、アセトニトリ

ルに室温で攪拌、溶解し、濃度0.1%の架橋樹脂前駆体溶液を得る。

【0056】次に平均粒径 $10\mu\text{m}$ の非晶質炭素粉体30重量部を、前記架橋樹脂前駆体溶液70重量部に室温で均一に混合した。

【0057】該溶液を室温で約6時間放置後、上澄み液40重量部を除去し、沈殿物をドラフト内で約10時間風乾後、 $120^{\circ}\text{C}$ 雰囲気中に12時間放置し、負極活物質粉体を得た。以下負極1と同様にして電極を作製した。

【0058】正極の作製：正極活物質の違いおよび炭素繊維の有無により、6種類の正極（正極1～正極6）を作製した。

【0059】正極1：負極の作成と同様に、分岐型ポリエチレンオキシド、トリメチロールプロパントリメタクリレート、過酸化ベンゾイルをアセトニトリルに溶解し、濃度0.2%の架橋樹脂前駆体溶液を調製した。

【0060】また、直径約 $20\text{nm}$ ×長さ $500\text{nm}$ の炭素繊維をNMPに分散させた濃度1%の分散液を調製し、該前駆体溶液50重量部と炭素繊維分散液50重量部を混合して、架橋樹脂前駆体0.1%、炭素繊維0.5%が含まれる溶液を調製した。

【0061】次に、正極活物質材料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{MnO}_2$ を所定の割合で混合し、空気中で $800^{\circ}\text{C}$ 、24時間焼成後、徐冷して（4）式で表される正極活物質を得た。

〔化4〕

$\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  …（4）

該正極活物質18重量部を、前記架橋樹脂前駆体および炭素繊維溶液82重量部に分散し、得られた分散液を有機ドラフト内で6時間放置した。分散液内で正極活物質は沈降するため、上澄み液65重量部を除去し、残った沈降物を $120^{\circ}\text{C}$ 、12時間真空乾燥して、凝集の無い正極活物質を得た。

【0062】次にPVDFをNMPに溶解し、濃度10%の溶液を準備した。この溶液40重量部に対し、得られた正極活物質粉体60重量部を混合し、更に、NMPを加えて正極合剤スラリーを調製した。該スラリーを厚さ0.02mmのアルミ箔上にコーティングして、 $120^{\circ}\text{C}$ の温風により乾燥した。その後、所定の厚みになるようプレスして正極を得た。

【0063】正極2：正極活物質材料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{CO}_3\text{O}_4$ を所定の割合で混合し、空気中で $870^{\circ}\text{C}$ 、24時間焼成後、徐冷して（5）式で表される正極活物質を得た以外は、正極1と同様にして作製した。

〔化5〕

$\text{LiCoO}_2$  …（5）

正極3：正極活物質材料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ および $\text{Ni}_2\text{O}_3$ とを所定の割合で混合し、空気中で $850^{\circ}\text{C}$ 、24時間焼成後、徐冷して（6）式で表される正

極活物質を得た。それ以外は、正極1、2と同様にして作製した。

〔化6〕

$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  …（6）

正極4：保護膜中に炭素繊維を含まない以外は、正極1と同様にして作製した。即ち、分岐型ポリエチレンオキシド、トリメチロールプロパントリメタクリレート、過酸化ベンゾイルをアセトニトリルに溶解し、濃度0.1%の架橋樹脂前駆体溶液を調製した。

【0064】（4）式で表される正極活物質30重量部を前記アセトニトリル0.1%溶液70重量部に分散し、得られた分散液を有機ドラフト内で6時間放置した。分散液内で正極活物質は沈降するため、上澄み液40重量部を除去した。残った沈降物を $120^{\circ}\text{C}$ 雰囲気中で12時間乾燥し、ほぼ凝集の無い正極活物質を得た。以下正極1と同様にして正極4の電極を得た。

【0065】正極5：炭素繊維をNMPに分散させた濃度2%の分散液を用いた以外は、正極1と同様にして、正極5を作製した。

【0066】正極6：直径約 $30\text{nm}$ ×長さ $500\text{nm}$ の炭素繊維を用いた以外は正極1と同様にして正極6を作製した。

【0067】18650型リチウムイオン非水電解液二次電池の作製

得られた負極と正極とをセパレータ（ポリエチレン製多孔質フィルム：気孔率40%、厚さ $25\mu\text{m}$ ）を介して捲回し、電池缶に収納した。次に、電池缶内に炭酸ジメチル、炭酸メチルエチルおよび炭酸ジエチルとの混合溶媒（体積比＝1：1：1）に $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/l}$ の割合で溶解させた電解液を注入した後、蓋をかきめることにより、18650型リチウムイオン非水電解液二次電池（直径 $15\text{mm}$ ×長さ $65\text{mm}$ ）を作製した。

【0068】上記正極と負極とを組合せることにより、表1の実施例1～8に示すところの18650型リチウムイオン非水電解液二次電池を作製した。

【0069】〔比較例1〕正極4と負極3を用いて、保護膜中に炭素繊維の分散していない18650電池を作製した。

【0070】〔比較例2〕電極活物質を、炭素繊維を分散させた保護膜で被覆する工程以外は、実施例1と同様にして正極7、負極4を作製し、活物質に保護膜のない18650型リチウムイオン非水電解液二次電池を作製した。

【0071】〔比較例3〕電極活物質を、炭素繊維を分散させた保護膜で被覆する工程以外は、実施例4と同様にして正極8、負極4を作製し、活物質に保護膜のない18650型リチウムイオン非水電解液二次電池を作製した。

【0072】〔比較例4〕電極活物質を、炭素繊維を分散させた保護膜で被覆する工程以外は、実施例5と同様

にして正極9、負極4を作製し、活物質に保護膜のない18650型リチウムイオン非水電解液二次電池を作製した。

【0073】評価：充放電器（東洋システム社製TOSCATH3000）を用い、25℃において充放電を行った。

【0074】正極1、正極4～正極7を使用している電池については、電流600mA、4.2V、正極2を使用している電池については電流800mA、4.4V、正極3を使用している電池については電流700mA、5.0Vで、4時間の定電圧充電を行った。

【0075】引き続き、それぞれ充電時の電流と等しい電流により、正極1、正極4～正極7を使用している電池については2.5V、正極2を使用している電池につ

いては2.8V、正極3を使用している電池については3.5Vの放電終了電圧まで定電流放電を行った。この時、得られた容量を初期容量とした。

【0076】それぞれの設計容量は、正極1および正極4～7を使用している電池は1,200mAh、正極2を使用している電池は1,600mAh、正極3を使用している電池は1,400mAhである。

【0077】次に、同様に充電した後、常温で1ヶ月間放置した後の放電容量（保存後放電容量：mAh）を測定し、初期放電容量を100%としたときの保存後の容量保持率を求めて1ヶ月後容量保持率とした。上記の結果を表1に纏めて示す。

【0078】

【表1】

表 1

		正極/負極	初期容量 (mAh)	1ヶ月後 容量(mAh)	1ヶ月後容量 保持率(%)	設計容量 (mAh)
実施例	1	正極1/負極1	1180	1133	96	1200
	2	正極1/負極2	1150	1093	95	
	3	正極1/負極3	1080	1037	96	
	4	正極2/負極1	1540	1494	97	1600
	5	正極3/負極1	1360	1292	95	1400
	6	正極4/負極1	1050	1008	96	1200
	7	正極5/負極1	1190	1130	95	
	8	正極6/負極1	1170	1135	97	
比較例	1	正極4/負極3	1020	989	97	
	2	正極7/負極4	1200	972	81	
	3	正極8/負極4	1600	1280	80	1600
	4	正極9/負極4	1400	1134	81	1400

実施例1が比較例1と異なる点は、保護膜に炭素繊維を分散させたことである。これにより初期容量が約14%改善している。これは炭素繊維により、リチウムイオン伝導性が向上したためと考えられる。また、比較例2は炭素繊維を分散させた保護膜が無い点が実施例1と異なる点である。

【0079】比較例2と比べて実施例1は、初期容量はやや低いが1ヶ月後容量維持率が大幅に改善されている。これは保護膜の効果と考えられる。

【0080】実施例2が実施例1と異なる点は、負極に天然黒鉛を用いたことである。実施例1と同様に、炭素繊維を分散させたことによる初期容量の改善効果が認められる。

【0081】実施例3が実施例1と異なる点は、負極に炭素繊維の無い保護膜のみの電極を用いたことである。初期容量の改善効果が見られるが、実施例1の初期容量が1,180mAhに対し、1,080mAhと効果は少ない。

【0082】実施例4は正極の材質を変えて適用した例

であるが、炭素繊維を分散させた保護膜を付けない比較例3と比較すると、1ヶ月後容量維持率が比較例3の80%に対して95%と大幅に良くなっている。また、初期容量の低下も少ない。

【0083】実施例5は正極の材質を更に変えて適用した例であるが、炭素繊維を分散させた保護膜を付けない比較例4と比較すると、1ヶ月後容量維持率が比較例4の81%に対し96%と、やはり大幅に良くなっている。また、初期容量の低下も少ない。

【0084】実施例6が実施例1と異なる点は、炭素繊維を分散させた保護膜を負極にのみ適用したことである。比較例1と比べれば初期容量は改善されているが、実施例1よりは小さい。

【0085】実施例7が実施例1と異なる点は、炭素繊維の保護膜に含まれる量を多くしたことである。実施例1に比べ、初期容量が更に改善されている。

【0086】実施例8が実施例1と異なる点は、炭素繊維の径を変えたことである。実施例1とほぼ同じ効果であった。



## 【0087】

【発明の効果】本発明によれば、正極活物質としてリチウム含有複合酸化物を用い、負極活物質として炭素材料

を使用し、それぞれの活物質を炭素繊維の分散した保護膜で覆った非水電解液二次電池の、放電容量に対する初期特性を向上させることができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ04 AK03 AL06 AM03  
AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ02  
CJ08 CJ12 CJ22 EJ04 EJ12  
HJ04 HJ05  
5H050 AA02 AA09 BA17 CA08 CA09  
CB07 DA12 EA23 FA04 FA05  
FA16 FA17 FA18 GA02 GA10  
GA12 GA22 HA04 HA05